

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

2 417 501

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 78 04571

(54)

Procédé de préparation de lactames par isomérisation d'oximes en milieu sulfurique.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.²). C 07 D 227/08.

(22)

Date de dépôt 17 février 1978, à 15 h 19 mn.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée :

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande

B.O.P.I. — «Listes» n. 37 du 14-9-1979.

(71)

Déposant : ATO CHIMIE. Société anonyme, résidant en France.

(72)

Invention de : Jean-Claude Michel et Philippe Potin.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire :

L'invention concerne un procédé de préparation de lactames par isomérisation d'oximes en milieu sulfurique, dite transposition de Beckmann, pouvant s'appliquer en particulier aux solutions sulfuriques d'oximes obtenues par photonitrosation.

5 Il est en effet connu que le titre acide dans l'étape de photonitrosation doit être inférieur à 90 % mais que ce titre est insuffisant pour assurer le rendement chimique maximum de la transposition.

Le but de l'invention est de remédier aux inconvénients
10 causés par l'adoption de ce compromis en créant un procédé simple à mettre en oeuvre, tout en augmentant considérablement le rendement de la réaction de transposition et la qualité des lactames obtenus.

A cet effet l'invention concerne un procédé de préparation de lactames par isomérisation d'oximes en milieu sulfurique,
15 dite transposition de Beckmann, pouvant s'appliquer en particulier aux solutions sulfuriques d'oximes obtenues par photonitrosation, caractérisé en ce que l'on élève, pendant l'étape de transposition, le titre acide du mélange à un niveau supérieur au titre de la solution sulfurique entrante.

20 Par titre acide d'un mélange, on entend dans ce qui suit le rapport en poids pour cent dans ce mélange de H_2SO_4 à la somme $H_2SO_4 + H_2O$.

Il n'y a pas de limite supérieure au titre acide qu'il est souhaitable d'atteindre et c'est ainsi que, suivant une autre
25 caractéristique de l'invention, on peut augmenter le titre de l'acide par addition d'anhydride sulfurique ou d'oléum au milieu réactionnel. Ce moyen permet d'obtenir des solutions contenant de l'anhydride sulfurique libre mais la pratique montre qu'il n'y a pas intérêt à dépasser le titre de 95 % environ, au-delà duquel
30 le gain de rendement de la réaction de transposition est faible et ne justifie plus les dépenses nécessaires pour augmenter le titre de l'acide.

Suivant une autre caractéristique de l'invention, on augmente le titre de l'acide sulfurique par évaporation d'une
35 partie de l'eau contenue dans le milieu réactionnel en mettant à profit une propriété particulière des solutions sulfuriques de lactames que nos expériences ont mise en évidence. Nous avons en effet trouvé que la tension de vapeur d'un mélange acide sulfurique-eau-lactame était nettement supérieure à celle d'un mélange acide
40 sulfurique-eau de même titre. Par ailleurs, la proportion d'acide

sulfurique dans la vapeur en équilibre avec le mélange contenant du lactame est beaucoup plus faible que dans la vapeur en équilibre avec le simple mélange acide sulfurique-eau de même titre. Ces deux propriétés, augmentation de la tension de vapeur et diminution de la concentration en acide sulfurique dans la vapeur, sont très propices à une évaporation partielle de l'eau contenue dans le milieu réactionnel, et ceci tout particulièrement dans le domaine des températures habituellement mises en oeuvre pour la transposition de Beckmann. Le tableau I ci-après illustre ces phénomènes :

TABLEAU I

	Température °C	Pression torrs	Concentration % de H_2SO_4 dans les vapeurs
H_2SO_4 à 90,5 %	170	18	18
Solution à 25 % de dodécalactame dans H_2SO_4 à 90,5 %	173	167	0,71

L'évaporation partielle de l'eau peut notamment se faire par mise sous un vide plus ou moins poussé du réacteur de transposition ou d'un ballon de flash disposé sur une boucle de circulation du réacteur de transposition. Le vide peut éventuellement être moins poussé lorsque l'on entraîne la vapeur d'eau par un gaz sec, soit directement dans le réacteur de transposition, soit dans le ballon de flash mentionné ci-dessus. Bien entendu, l'augmentation du titre de l'acide sulfurique peut se faire simultanément par addition d'anhydride sulfurique ou d'oléum et par évaporation d'eau.

Quelle que soit la méthode adoptée, les concentrations initiales des produits réagissant sont choisies de telle sorte que la concentration du lactame dans le milieu réactionnel final soit comprise entre 5 et 50 %, de préférence entre 15 et 35 % en poids.

Les températures de la réaction sont comprises entre 80 et 200°C, de préférence entre 120 et 180°C et les temps de séjour sont de 0,5 à 60 minutes, de préférence de 5 à 20 minutes.

Ce procédé peut s'appliquer à l'isomérisation des oximes comportant de 4 à 12 atomes de carbone.

L'invention sera mieux comprise en se référant à la description ci-après et aux dessins joints dans lesquels :

Les figures 1, 2 et 3 représentent des installations de mise en oeuvre du procédé suivant l'invention illustré par les exemples 1, 2 et 3.

EXEMPLE 1 :

L'installation de la figure 1 comporte un réacteur de transposition 1 chauffé par circulation d'huile dans une double enveloppe 2, pourvu d'un agitateur 3 et d'un évent 4 laissant le réacteur à la pression atmosphérique. La solution sulfurique d'oxime et l'oléum sont introduits en continu respectivement par les conduites 5 et 6. Le mélange réactionnel contenant donc le lactame résultant de la transposition s'écoule alors, également en continu, par le siphon 7 et il est recueilli dans le ballon de réception 8. Le tableau 2 ci-après donne le détail des conditions de la réaction. Le titre de l'acide sulfurique et les concentrations en cyclododécanone oxime et en dodécalactame sont donnés en poids %.

Les rendements sont calculés en faisant le rapport du poids du dodécalactame sortant au poids de la cyclododécanone oxime entrante. Les différences de débit entre l'entrée et la sortie s'expliquent par les pertes de produits volatils par l'évent 4.

TABLEAU 2

		ESSAIS	
		Témoin	Reconcentré par oléum
5	Débit de solution sulfurique d'oxime Titre H_2SO_4 (cyclododécanone oxime)	124 g/mn 85,3 % 30,1 %	115 g/mn 85,3 % 30,1 %
10	Débit d'oléum à 65 %	0	18,33 g/mn
15	Débit de solution réactionnelle titre H_2SO_4 (dodécalactame)	117 g/mn 83,1 % 27,02 %	125 g/mn 89,5 % 26,6 %
	θ° de l'huile θ° du réacteur	150 149	108,5 150
20	Temps de séjour moyen	13mn 32sec.	13mn 29sec.
	Rendement	84,4 %	96,2 %
25	Qualité du lactame final	Point de fusion 151,5° Indice de brome 0,30 Indice de permanganate 180 Test sulfurique 34	151,6° 0,12 325 52,5

EXEMPLE 2 :

La partie essentielle de l'installation de la figure 2 est toujours le réacteur 1 chauffé par circulation d'huile dans une enveloppe 2 et pourvu d'un agitateur 3 et d'une conduite 9 d'introduction de la solution sulfurique d'oxime. L'ensemble du réacteur est mis sous pression réduite grâce à la prise de vide 10. Les produits volatils sont refroidis dans l'échangeur 11 et recueillis dans le piège 12. Le mélange réactionnel s'écoule par le siphon 7 et est recueilli dans le ballon 8 qui est mis à la même pression que le ciel du réacteur par la section de conduite 13.

Lorsque l'on veut prélever de la solution de lactame du ballon 8, on met le ballon 14 sous pression réduite à l'aide de la section de conduite 15, la vanne 16 étant donc ouverte et les vannes 17, 18, 19 étant fermées. L'ouverture de la vanne 17 permet le passage du produit dans le ballon inférieur d'où l'on peut ensuite le prélever grâce à la vanne 19 de remise à la pression atmosphérique, les vannes 16 et 17 étant alors bien entendu fermées.

Le tableau 3 ci-après donne le détail des conditions opératoires.

TABLEAU 3

10

		E S S A I S				
		Témoin	Sous vide	Témoin	Sous vide	
15	Débit de solution sulfurique d'oxime		69,7 g/mn	66,45 g/mn	73 g/mn	77,80 g/mn
	Titre H ₂ SO ₄		87,40 %	87,40 %	87,40 %	87,40 %
	(cyclododécanone oxime)		24,68 %	24,68 %	24,68 %	24,68 %
20	Pression		760 torrs	128 torrs	760 torrs	150 torrs
	Débit de solution réactionnelle		65,35g/mn	61,60g/mn	64,90g/mn	60,30g/mn
	Titre H ₂ SO ₄		85,45 %	90,33 %	85,45 %	94,35 %
25	(Dodécalactame)		23,92 %	25,04 %	24,31 %	29,40 %
	θ° de l'huile		166°	199°	191°	210°
	θ° du réacteur		160,3°	158,8°	170°	172°
30	Temps de séjour moyen		13mn 17sec.	13mn 18sec.	17mn	17mn 20sec.
	Rendement		90,90 %	94,50 %	91,80 %	97,30 %
35	Qualité du lactame final	Point de fusion	151,3°	151,4°	151,2°	151,6°
		Indice de brome	0,21	0,08	0,19	0,07
		Indice de permanganate	245	475	275	620
		Test sulfurique	37	48	41	58

40

EXEMPLE 3 :

L'installation de la figure 3 comporte de même un réacteur 1 chauffé par une enveloppe 2, pourvu d'un agitateur 3 et d'une conduite 9 d'introduction en continu de la solution sulfurique d'oxime. Par le tuyau plongeur 20 on fait arriver un débit contrôlé d'azote. La sortie du mélange gazeux azote-eau-produits volatils se fait par l'évent 21. Comme dans l'exemple 1, la solution de dodécalactame s'écoule en continu par le siphon 7 et est recueillie dans le ballon de réception 8. Le tableau 4 ci-dessous donne les conditions opératoires.

TABLEAU 4

		ESSAIS	
		Témoin	Reconcentré
15	Débit de solution sulfurique d'oxime	78 g/mn	75 g/mn
	Titre H_2SO_4	86,18 %	86,18 %
	(cyclododécanone oxime)	27,6 %	27,6 %
20	Débit d'azote	0	20 l/mn
25	Débit de solution réactionnelle	71 g/mn	66,2 g/mn
	Titre H_2SO_4	84,90 %	92,46 %
	(dodécalactame)	26,38 %	30,04 %
30	θ° de l'huile	171°	221°
	θ° du réacteur	167°	169°
	Temps de séjour moyen	16mn.	18mn.
35	Rendement	87 %	96,1 %
	Qualité du lactame final	Point de fusion	151,3°
		Indice de brome	0,23
		Indice de permanganate	155 sec.
		Test sulfurique	39
			151,4°
			0,07
			680 sec.
			57

REVENDEICATIONS

- 1- Procédé de préparation de lactame par isomérisation d'oximes en milieu sulfurique, dite transposition de Beckmann, pouvant s'appliquer en particulier aux solutions sulfuriques d'oximes
5 obtenues par photonitrosation, dans lequel on élève pendant l'étape de transposition le titre acide du mélange à un niveau supérieur au titre de la solution sulfurique entrante, caractérisé en ce que l'augmentation du titre de l'acide sulfurique se fait par évaporation d'une partie de l'eau contenue dans le
10 milieu réactionnel.
- 2- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que cette évaporation est facilitée par application de vide ou par entraînement à l'aide d'un gaz inerte.
- 3- Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé
15 en ce que l'augmentation du titre de l'acide sulfurique se fait simultanément par addition d'anhydride sulfurique ou d'oléum et par évaporation d'eau.
- 4- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on isomérisé des oximes comportant de
20 4 à 12 atomes de carbone.

Fig:1

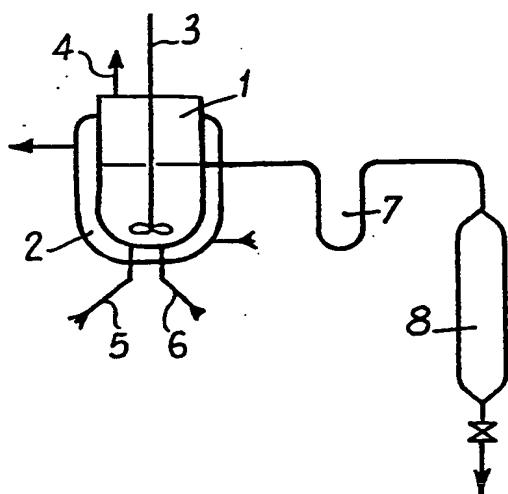


Fig:3

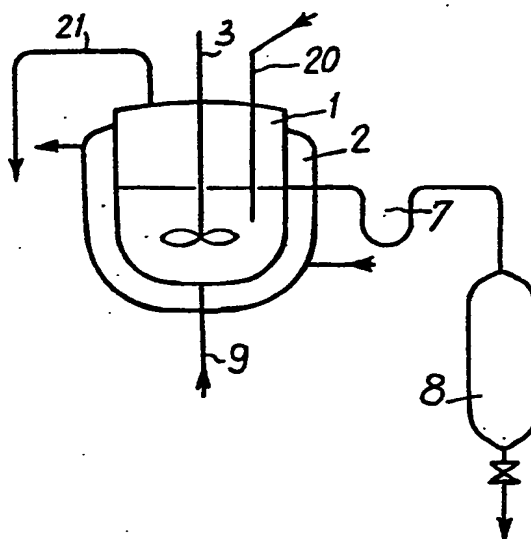


Fig:2

